

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-180836

(43)Date of publication of application : 28.06.1994

(51)Int.Cl.

G11B 5/704

(21)Application number : 04-353270

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 11.12.1992

(72)Inventor : IKUYAMA SEIICHI
SUZUKI REIKO

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the magnetic recording medium hardly affected by a humidity change by using a nonmagnetic substrate contg. $\geq 80\text{wt.}\%$ of aromatic amides and specifying the humidity expansion coefficient in a specified direction.

CONSTITUTION: A magnetic layer 2 contg. magnetic powder, binder, etc., is formed on one side of a nonmagnetic substrate 1 consisting of aromatic polyamides, and a back-coat layer 3 consisting essentially of magnetic powder and binder can be provided on the other side of the substrate 1. The substrate 1 contains $\geq 70\text{wt.}\%$ of aromatic polyamides, and the humidity expansion coefficient is controlled to $\leq 1.5 \times 10^{-5}$ in the longitudinal direction. Since the humidity expansion coefficient is lowered in the longitudinal direction in this case, the medium hardly affected by a humidity change is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.02.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-180836

(43)公開日 平成6年(1994)6月28日

(51)Int.Cl.⁵

G 1 1 B 5/704

識別記号

庁内整理番号

7215-5D

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-353270

(22)出願日 平成4年(1992)12月11日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 生山 清一

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

(72)発明者 鈴木 玲子

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

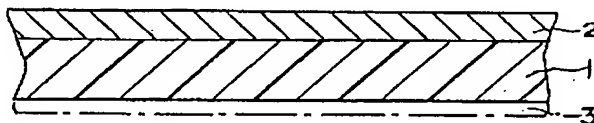
(74)代理人 弁理士 逢坂 宏

(54)【発明の名称】 磁気記録媒体

(57)【要約】

【構成】 芳香族ポリアミド類が70重量%以上の非磁性支持体を使用し、特に長手方向での湿度膨張係数が 1.5×10^{-5} 以下とした磁気テープ。

【効果】 湿度変化の影響を受けにくく、トラックずれが少なく、薄手長尺化しても弾性率が満足され、当たり波形やエッジダメージレベルが良い。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 非磁性支持体上に磁性層が形成されている磁気記録媒体において、前記非磁性支持体の構成成分の70重量%以上が芳香族ポリアミド類からなり、かつ、所定方向での湿度膨張係数が 1.5×10^{-5} 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 芳香族ポリアミド類の芳香核の一部がハロゲン基で置換されており、このハロゲン基が前記芳香族ポリアミド類の17~38重量%の割合を占めている、請求項1に記載した磁気記録媒体。

【請求項3】 ハロゲン基が塩素原子である、請求項2に記載した磁気記録媒体。

【請求項4】 芳香族ポリアミド類がポリパラフェニレンテレフタルアミドからなっている、請求項1~3のいずれかに記載した磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、磁気テープ等の磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 磁気記録媒体、例えば磁気テープは、非磁性支持体（ベースフィルム）上に、磁性粉末と結合剤とを主成分とする磁性塗料を塗布する工程を経て作製することができる。

【0003】 これまで、磁気テープ用の非磁性支持体の素材としては、PET（ポリエチレンテレフタレート）やPEN（ポリエチレンナフタレート）が使用されている。これらを使用して作製した磁気テープの長手方向の湿度膨張係数は $(5 \sim 10) \times 10^{-6}$ であった。ここで、「湿度膨張係数」とは、初期長さに対する湿度による膨張分の比を相対湿度の変化に対して求めたものであり、例えば理学電機社製のTMAにより温度25℃、相対湿度30~90%で測定することができる。

【0004】 ところが、磁気テープの長尺化、長時間記録のために、非磁性支持体を薄手化していくと、PETやPENでは弾性率が不足し、ヘッドに対する当たり波形が悪くて出力低下を生じ易く、またテープのエッジダメージが増えてしまう。

【0005】 このため、非磁性支持体として、高弾性率素材（ヤング率で 600 kg/mm^2 以上、例えば 1000 kg/mm^2 ）である芳香族ポリアミド等を使用しなければならなくなっている。

【0006】 しかしながら、芳香族ポリアミドを非磁性支持体を使用すると、弾性率では満足のいく磁気テープを作成できるものの、湿度膨張係数が大きくなり過ぎ、環境の湿度変化でトラックずれが生じ易くなる。

【0007】 即ち、芳香族ポリアミドは本質的に吸水性があり、膨潤を生じ易いため、芳香族ポリアミドを非磁性支持体を使用した磁気テープは湿度変化に対して膨張し、これによって磁気テープに設定された記録トラック

間の距離や位置が変化し、磁気ヘッドが目的とするトラック上に摺接しなくなる現象（トラックずれ）が生じ、再生信号が劣化してしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者は種々検討を加えた結果、非磁性支持体として芳香族ポリアミドを主成分に使用した磁気テープにおいて、芳香族ポリアミドの一部に化学構造的に工夫をくわえることによって、上記した欠点を軽減若しくは解消できることを見出し、本発明に到達したものである。

【0009】 従って、本発明の目的は、高弾性率を示す芳香族ポリアミドの特長を生かしつつ、環境の湿度変化によるトラックずれを減少し、若しくは実質的になくせる磁気記録媒体を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、非磁性支持体上に磁性層が形成されている磁気記録媒体において、前記非磁性支持体の構成成分の70重量%以上が芳香族ポリアミド類からなり、かつ、所定方向での湿度膨張係数（これは、既述した定義と同様。）が 1.5×10^{-5} 以下であることを特徴とする磁気記録媒体に係るものである。

【0011】 この磁気記録媒体では、前記芳香族ポリアミド類の芳香核の一部がハロゲン基（特に塩素原子）で置換されており、このハロゲン基が前記芳香族ポリアミド類の17~38重量%の割合を占めていること、及び前記芳香族ポリアミド類がポリパラフェニレンテレフタルアミドからなっていることが望ましい。

【0012】 本発明者は、非磁性支持体に芳香族ポリアミド類を使用する場合、その所定方向（特に長手方向）での湿度膨張が、芳香族ポリアミド類の芳香核の一部をハロゲン基（特に塩素原子）で置換することによって、著しく小さくなることを見出した。

【0013】 即ち、芳香核をハロゲン置換した芳香族ポリアミド類を非磁性支持体として使用し、特に長手方向での湿度膨張係数が 1.5×10^{-5} 以下と小さくすることにより、湿度変化の影響を受けにくい磁気テープをはじめて作製できたのである。この湿度膨張係数は小さければ小さい方がよい。

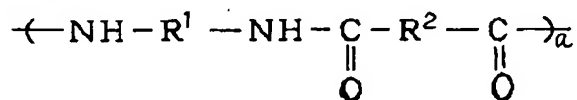
【0014】 これによって得られた磁気テープは、薄手長尺化しても、非磁性支持体が芳香族ポリアミド類からなっているために弾性率が満足され、当たり波形やテープエッジダメージレベルが良いと同時に、湿度膨張係数が小さいために、大きな湿度変化があってもトラックずれレベルの良好なものとなる。

【0015】 本発明において、非磁性支持体の構成成分に対する上記の芳香族ポリアミド類の割合が70重量%未満のときは、その量が少なすぎて非磁性支持体の弾性率が不十分となり、上記した効果が得られない。また、この芳香族ポリアミド類の芳香核に導入されるハロゲン基

の割合が17重量%未満では湿度変化による膨張が大きくなり、また38重量%を超えると芳香族ポリアミド類の物性劣化により非磁性支持体のヤング率が低下する傾向がある。

【0016】本発明で使用する上記の芳香族ポリアミド*

一般式 I :



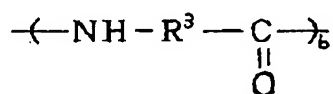
* 類としては、下記の一般式 I 又は II を基本骨格とするものが挙げられる。

【0017】

【化1】

【化2】

一般式 II :



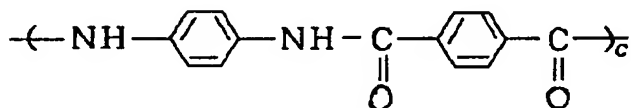
※は芳香族基を含む炭化水素基であって塩素原子等のハロゲンを含有。]

【0018】上記一般式 I のうち、下記のポリパラフェニレンテレフタルアミド (PPTA) のハロゲン置換誘導体であるのが望ましい。

【0019】

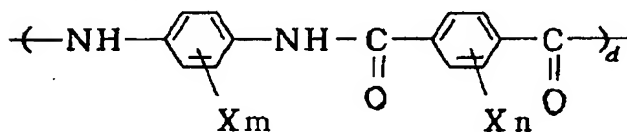
【化3】

〔上記各式において、a、bは整数、 R^1 、 R^2 、 R^3 ※ PPTA :



〔ここで、cは整数〕

ハロゲン置換誘導体 :

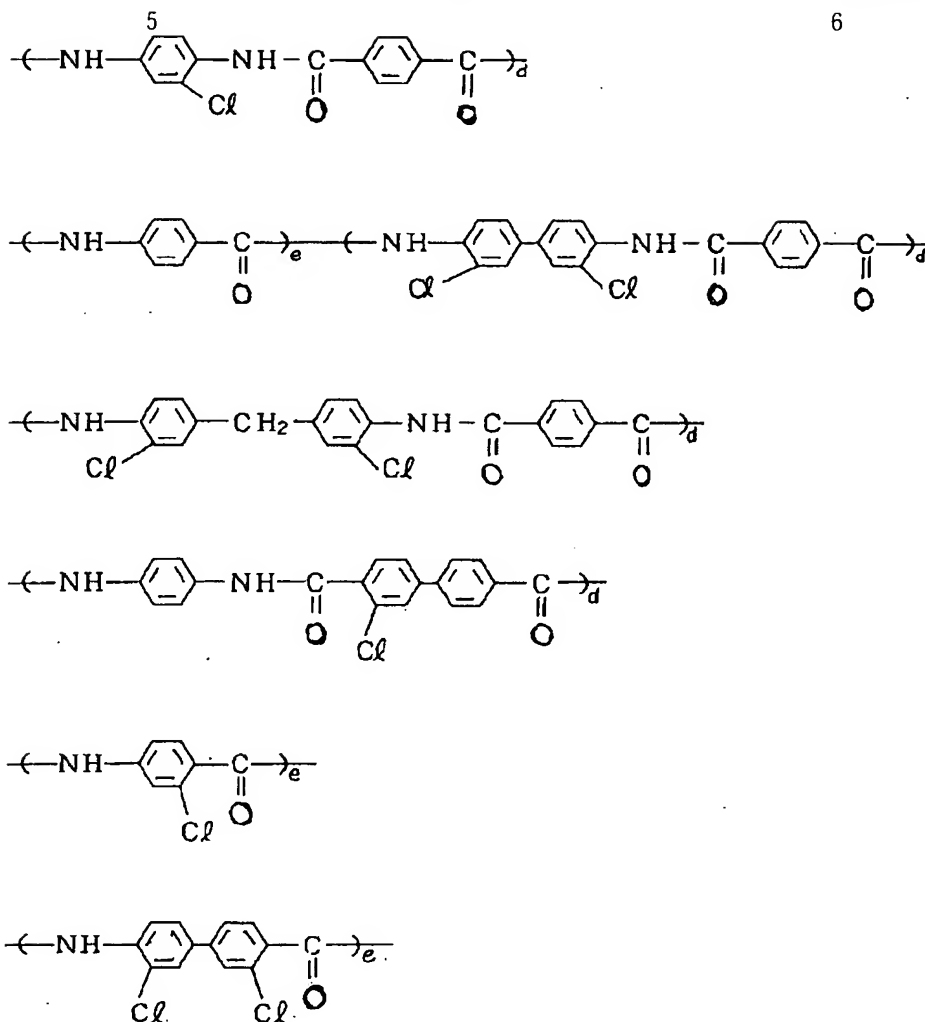


〔ここで、dは整数、m、nは0、1、2のうちのどれか、Xはハロゲン〕

【0020】一般式 I 及び II を基本骨格とする芳香族ポリアミド類の具体例としては下記に例示したものがあ

る。

【化4】



【0021】上記した芳香族ポリアミド類は一般的には次の方法によって製造可能である。即ち、パラフェニレンジアミンハロゲン化物（芳香核がハロゲン置換されたもの）、パラフェニレンジアミン、テレフタル酸ハロゲン化物（芳香核がハロゲン置換されたものやテレフタル酸の酸ハロゲン化物）等を適宜配合し、極性有機溶媒中で縮重合することにより得られる。

【0022】使用可能な溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの極性アミド溶媒が用いられる。また、縮重合時に発生するハロゲン化水素を中和するために、必要に応じて水酸化リチウム、水酸化カルシウムなどの無機塩基が添加される。

【0023】上記の芳香族ポリアミドを主成分とする非磁性支持体を作製するには、芳香族ポリアミド溶液のままノズルから凝固浴に押出して製膜するいわゆる湿式法か、または、キャストイング面に流延して溶媒を加熱乾燥し、必要に応じて洗浄、延伸する乾式法または乾湿式法が用いられる。キャストイングには金属ドラムまたはベルトが使用され、溶媒を乾燥するためには空気または

窒素などの加熱気体を循環すると良い。また凝固浴および洗浄浴には主として水が用いられる。

【0024】こうして作製される非磁性支持体は上記の芳香族ポリアミド類の1種又は2種以上の他、他のポリマー（例えば芳香族ポリアイミド）とのブレンド物でもよいし、或いは必要な添加物を含有していてもよい。但し、芳香族ポリアミド類は70重量%以上とする必要がある。

【0025】本発明の磁気記録媒体においては、上記の非磁性支持体上に磁性層を形成するが、この場合、例えば磁性粉末を結合剤中に分散し、結合剤の種類等によってエーテル類、ケトン類、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、塩素化炭化水素等から選ばれる有機溶剤とともに混練して磁性塗料を調製し、この磁性塗料を非磁性支持体の表面に塗布、乾燥、カレンダー処理する。

【0026】本発明において使用される磁性粉末としては、従来より公知のものがいずれも使用可能である。酸化物磁性粉末を用いることが可能であるが、これには、例えば、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Co被着 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、Co含有 Fe_3O_4 、Co被着 Fe_3O_4 、 CrO_2 等が

挙げられる。また、バリウムフェライト等の六方晶系フェライトや Fe_3C_2 等の炭化鉄、窒化鉄等も使用可能である。

【0027】また、使用可能な金属磁性粉末としては、例えば、Fe、Co、Ni、Fe-Co、Fe-Ni、Fe-Co-Ni、Co-Ni、Fe-Co-B、Fe-Co-Cr-B、Mn-Bi、Mn-Al、Fe-Co-V等が挙げられ、更に、これらの種々の特性を改善する目的でAl、Si、Ti、Cr、Mn、Cu、Zn等の金属成分が添加されたものであっても良い。

【0028】上記結合剤としては、変性又は非変性の塩化ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂或いはポリエステル樹脂を使用又は混用することができるし、更に繊維素系樹脂、フェノキシ樹脂或いは特定の使用方式を有する熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、反応型樹脂、電子線照射硬化型樹脂等を併用しても良い。上記の変性のために導入される基としては、磁性粉の分散性向上を図れる $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{M}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{PO}(\text{OM}')_2$ 等であってよい(MはNa等のアルカリ金属原子、M'は同アルカリ金属原子又はアルキル基)。

【0029】使用可能な繊維素系樹脂には、セルロースエーテル、セルロース無機酸エステル、セルロース有機酸エステル等が使用できる。フェノキシ樹脂は機械的強度が大きく、寸法安定性に優れ、耐熱、耐水、耐薬品性がよく、接着性がよい等の長所を有する。

【0030】また、このような結合剤に対しては、一層耐久性の向上を図るために、硬化剤を添加することが好ましい。この硬化剤としては、多官能性イソシアネートが使用可能であり、特にトリレンジイソシアネート(TDI)系が好適である。硬化剤の添加量は、全結合剤量に対して5~30重量%が好ましい。

【0031】また、本発明の磁気記録媒体においては、上記結合剤や磁性粉末の他に、必要に応じてミリスチン*

磁性粉：Fe系メタル磁性粉(比表面積BET値 $=55\text{m}^2/\text{g}$)	100重量部
バインダー：塩化ビニル系共重合体 (セキスイ化学工業社製エスレックA)	12重量部
ポリウレタン (日本ポリウレタン工業社製N-5033)	8重量部
研磨剤：アルミナ(住友化学工業社製AKP-50)	6重量部
分散剤：ミリスチン酸	1.5重量部
滑剤：ブチルステアレート	2重量部
溶剤：メチルエチルケトン トルエン	160重量部 80重量部

【0038】上記組成の原材料をグラインダーミルで6時間混合後、フィルターリングしたあと、硬化剤：コロネートL(日本ポリウレタン工業社製)を4重量部添加し、芳香族ポリアミドフィルム(厚さ $4\mu\text{m}$)上へ $1.5\mu\text{m}$ 厚になるように塗布、乾燥し、カレンダー処理、硬化処理を行った。そして、フィルムの反対面へ、カーボンブラックとバインダーを主成分とするバックコート層を $0.4\mu\text{m}$ 厚に設けた。その後、8mm幅にスリットし、

* 酸、レシチン等の分散剤、ステアリン酸エステル等の潤滑剤、アルミナ等の研磨剤、カーボンブラック等の帯電防止剤、防錆剤等が加えられてもよい。これらの分散剤、潤滑剤、帯電防止剤及び防錆剤としては、従来公知の材料がいずれも使用可能であり、何ら限定されるものではない。

【0032】非磁性支持体の表面には、磁性層の接着性を向上させるために、中間層あるいは下引層を設けても良い。

10 【0033】また、非磁性支持体の磁性層とは反対側の面には、媒体の走行性向上のために、非磁性粉末(例えばシリカ、カーボンブラック)及び結合剤(上記したものと同様であってよい。)からなるバックコート層を設けることができる。

【0034】図1は、本発明の磁気記録媒体の一例(ビデオ用の磁気テープ)を示すものである。即ち、上述の芳香族ポリアミドからなる非磁性支持体1の一方の面に、磁性粉、結合剤等を含有した磁性層2を有している。また、他方の面に、一点鎖線の如くに、非磁性粉末と結合剤とを主体とするバックコート層3を有していてもよい。

【0035】なお、本発明は、上記したように磁性層を塗布で形成する塗布型の媒体のみならず、磁性層を磁性材料の蒸着等で形成する蒸着型等の連続磁性薄膜とした媒体にも適用できる。

【0036】

【実施例】以下、本発明を具体的な実施例により説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

30 【0037】実施例1

下記組成の原材料をボールミルにて48時間混合した。

8mmカセットへ組み込んだ。

【0039】上記において、芳香族ポリアミドフィルムの原料として、p-フェニレンジアミン、2-クロロル-p-フェニレンジアミン、テレフタル酸クロライド、2-クロロテレフタル酸クロライドを使用し、それぞれの配合比をモル比で1:99:1:99としてN-メチルピロリドン溶液中で溶液重合(縮重合)した。得られた重合物溶液をステンレスベルト上に流延し、加熱乾燥、洗

浄、延伸の各工程を経て4 μ m厚のフィルムを作成した。

【0040】実施例2、比較例1～3

実施例1において、芳香族ポリアミドフィルムの原料の*

表-1

	芳香族ポリアミドの原料				* C1含有率 (重量%)
	p-フェニレンジアミン (モル比)	2-クロル-p-フェニレンジアミン (モル比)	テレフタル酸クロライド (モル比)	2-クロルテレフタル酸クロライド (モル比)	
実施例1	1	99	1	99	23
実施例2	25	75	25	75	18
比較例1	100	0	100	0	0
比較例2	75	25	75	25	7
比較例3	50	50	50	50	13

*芳香族ポリアミド中の塩素含有率(以下、同様)。

【0042】実施例3

芳香族ポリアミドフィルムの原料として、p-フェニレンジアミン、2,6-ジクロル-p-フェニレンジアミン、テレフタル酸クロライド、2,6-ジクロルテレフタル酸クロライドを使用し、それぞれの配合比をモル比で1:99:1:99とし、実施例1で述べたと同様にして4 μ m厚のフィルムを作成し、8mmテープを作製し、8※

表-2

	芳香族ポリアミドの原料				* C1含有率 (重量%)
	p-フェニレンジアミン (モル比)	2,6-ジクロル-p-フェニレンジアミン (モル比)	テレフタル酸クロライド (モル比)	2,6-ジクロルテレフタル酸クロライド (モル比)	
実施例3	1	99	1	99	38
実施例4	0	50	0	50	23

【0045】比較例4～5

4 μ m厚のポリエチレンテレフタレートフィルム(比較例4)、4 μ m厚のポリエチレン-2,6-ナフタレートフィルム(比較例5)をそれぞれ使用した以外は実施例1と同様にして8mmテープを作製し、8mmカセットに組み込んだ。

【0046】そして、上記の各例のテープについて、下記の物性及び性能をそれぞれ測定し、結果を下記表-3に示した。

*配合比を下記表-1の通りに変更した以外は同様にして、対応するフィルムを作成し、8mmテープを作製し、8mmカセットに組み込んだ。

【0041】

※mmカセットに組み込んだ。

【0043】実施例4

実施例3において、芳香族ポリアミドフィルムの原料の配合比を下記表-2の通りに変更した以外は同様にして、対応するフィルムとカセットを作成した。

【0044】

【0047】テープヤング率：引張試験後により、テープ長手方向及び幅方向の1%伸びの応力を測定し、求めた。

【0048】湿度膨張係数：理学電機社製TMAにより、温度25℃、湿度30～90%RHにて測定を行った。

【0049】当たり波形：8mmVTRで、RF出力波形を現行MP6-150と比較し、入口部または出口部の出力落ちの大きい値をとった。

50 【0050】テープエッジダメージ：8mmカセットに10

分長分組み込み、REC→REW→PLAY→REWを100回繰り返した時のテープエッジダメージレベルを目視により評価した。○は良好、×はエッジ折れありを示す。

* 後、25℃、80%RHで3日間保持した後、再生した時の画面の下部変形量を測定した。変形量が大きいほど、トラックずれを起こしたことになる。

【0052】

【0051】湿度変形量：25℃、10%RHでRF信号を入力*

表-3

	テープヤング率 長手方向/幅方向 (N/mm ²)	湿度膨張 係数 ($\times 10^{-5}$)	当たり 波形 (dB)	テープ エッジ ダメー ジ	湿度変形量 (μ sec)
実施例 1	130,000/120,000	1.0	0	○	6
実施例 2	135,000/125,000	1.5	0	○	7
実施例 3	105,000/95,000	0.9	-0.5	○	6
実施例 4	110,000/100,000	1.0	-0.5	○	6
比較例 1	150,000/130,000	2.8	0	○	30
比較例 2	140,000/120,000	2.3	0	○	26
比較例 3	135,000/115,000	1.9	0	○	20
比較例 4	7,000/6,000	1.1	-5	×	7
比較例 5	8,000/7,000	1.1	-4	×	7

【0053】この結果から明らかなように、芳香核を所定量（特に17～38重量%）ハロゲン置換した芳香族ポリアミドを非磁性支持体として使用し、長手方向での湿度膨張係数を 1.5×10^{-5} 以下と小さくすることにより、湿度変化の影響を受けにくく、トラックずれのない磁気テープを作製することができる。

【0054】しかも、得られた磁気テープは、薄手長尺化しても、非磁性支持体が上記の芳香族ポリアミドからなっていると、弾性率が満足され、当たり波形やテープエッジダメージレベルが良い。

【0055】

【発明の作用効果】本発明は上述した如く、芳香族ポリアミド類が70重量%以上の非磁性支持体を使用し、特に長手方向での湿度膨張係数を 1.5×10^{-5} 以下と小さくしたので、湿度変化の影響を受けにくい媒体を提供するこ※

※とができる。

【0056】しかも、得られた媒体は、薄手化しても、非磁性支持体が芳香族ポリアミド類からなっているために弾性率が満足され、当たり波形やエッジダメージレベルが良いと同時に、湿度膨張係数が小さいために、大きな湿度変化があってもトラックずれレベルの良好なものとなる。

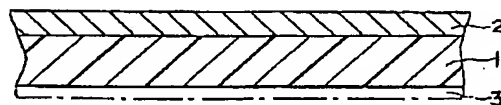
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した磁気記録媒体の一構成例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・非磁性支持体
- 2・・・磁性層
- 3・・・バックコート層

【図1】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.